

УДК 621.891

## ЭМПИРИЧЕСКИЙ КРИТЕРИЙ ВЫБОРА СТАБИЛИЗАТОРА ДЛЯ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

*А.Н. Болотов, Г.Б. Бурдо, В.В. Новиков, О.О. Новикова*

Магнитные жидкости с хорошей коллоидной устойчивостью разработаны более тридцати лет назад и нашли широкое применение в технических устройствах и медицине. Однако новые проблемы, стоящие перед различными отраслями промышленности, могут быть решены только за счет применения нетрадиционных магнитных жидкостей, обладающих более широким комплексом уникальных физико-химических свойств. Например, для применения магнитных жидкостей в триботехнике нужно придать им антифрикционные свойства химически активными присадками, не нарушая коллоидную стабильность [1, 2, 3].

Разработка более совершенных магнитных жидкостей связана в значительной степени с варьированием состава дисперсионной среды за счет добавления компонентов и присадок с вполне определенными функциональными свойствами. В этой области существует глубокое научное понимание того, какие компоненты и в каком количестве нужно вводить в основу магнитной жидкости, чтобы изменить ее свойства в нужном направлении. Более сложная и теоретически трудно разрешимая задача сводится к выбору стабилизатора для магнитных частиц с целью придания магнитной жидкости хорошей коллоидной стабильности.

Различают агрегативную устойчивость (устойчивость частиц к агрегации) и седиментационную устойчивость (устойчивость к воздействию гравитационных, электромагнитных и других полей). Разделение устойчивости магнитных жидкостей на агрегативную и седиментационную является достаточно условным, поскольку потеря коллоидом агрегативной устойчивости способствует образованию крупных конгломератов, что активизирует седиментационное расслоение жидкости. В то время как седиментация магнитных частиц приводит к увеличению их концентрации, что способствует их необратимому слипанию.

Свободной седиментации магнитных частиц в неоднородном магнитном поле (роль гравитационного не существенна) препятствует с одной стороны сила вязкого сопротивления дисперсионной среды (стоксовая сила), а с другой стороны – диффузионное перемещение частиц, обеспечиваемое их броуновским тепловым движением. Отсюда можно оценить верхнюю границу размеров частиц. К примеру, для частиц из магнетита она составляет около 10 нм и достаточно легко достигается на практике.

К агрегативной неустойчивости магнитного коллоида приводит действие между частицами сил притяжения, обусловленных Ван-дер-Ваальсовым и магнитодипольным взаимодействием. Для предотвращения коагуляции частиц их поверхность покрывается слоем длинных, имеющих цепочечную структуру, молекул поверхностно-активного вещества (ПАВ). Оболочка из молекул ПАВ предотвращает сближение частиц, так как при ее сжатии возникают силы отталкивания (силы стерического отталкивания). Под действием перечисленных сил, к которым зачастую добавляются электростатические силы, магнитные частицы стремятся упорядочиться и занять положение равновесия на расстоянии, определяемом балансом сил друг от друга. Для того, чтобы не происходило «замораживание» положения частиц, энергия теплового взаимодействия должна быть выше энергии межчастичного взаимодействия. Отсюда легко определяется толщина сольватных оболочек на частицах и длина молекул ПАВ. Для стабилизации коллоида из частиц магнетита указанных размеров необходимы молекулы, которые создают адсорбированный слой толщиной около 2 нм.

Наиболее хорошо зарекомендовали себя вещества (ПАВ), содержащие длинноцепочечные дифильные молекулы с полярными функциональными группами OH, NH<sub>2</sub>, COOH, OS<sub>3</sub>H.

«Хвост» адсорбированной молекулы должен быть направлен в сторону от поверхности частицы, для чего он должен иметь сродство с дисперсионной средой и не иметь дополнительных функциональных групп, способных закрепиться на поверхности.

Длина молекул стабилизатора, как правило, составляет 1,5–2 нм и может быть рассчитана исходя из того, чтобы толщина сольватной оболочки, образованной ими, не позволяла частицам слипаться.

Если дисперсионная среда содержит поверхностно активные компоненты, как в случае магнитных смазочных масел, то предпочтительной является прочная (необратимая) химическая, а не физическая адсорбция стабилизатора, чтобы исключить конкуренцию при адсорбции молекул после термоактивированной десорбции.

Некоторые исследователи дополнительно предлагают отдавать предпочтение стабилизаторам с более низкой температурой плавления для повышения упругости сольватных оболочек, а также использовать стабилизаторы, состоящие из смеси молекул с различной молекулярной массой. Часто рекомендуется выбирать стабилизатор с хорошей растворимостью в дисперсионной среде, но существует и альтернативное мнение.

Несмотря на приведенные критерии выбора ПАВ-стабилизатора, число химических соединений, претендующих на их роль, чрезвычайно велико. Сузить область поиска ПАВ-стабилизатора возможно путем поиска корреляции между диэлектрическими свойствами стабилизатора и дисперсионной среды с одной стороны, и коллоидной устойчивостью магнитной жидкости с другой стороны.

В первой серии экспериментов изучалась коллоидная устойчивость магнитных жидкостей на основе жидкостей-носителей отличающихся химическими, электрическими, реологическими и другими свойствами. Все жидкости можно отнести к неполярным или слабополярным средам. Некоторые сведения о жидкостях представлены в табл. 1. Магнитные жидкости получали по известной технологии, описанной в [1]. В качестве ПАВ-стабилизатора использовался олигоэфир ОЭ–3 с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_c=4,95$ . Синтез сольватных оболочек из мономеров проводился непосредственно на поверхности магнитных частиц.

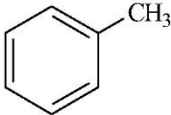
Принимая во внимание, что намагниченность коллоида линейно зависит от концентрации дисперсных частиц, устойчивость полученных коллоидов определялась по изменению намагниченности в поле центробежных сил. Испытания проводились на центрифуге при перегрузке 5 600 g в течение 2 часов. Для определения магнитных свойств коллоидной системы применялся магнетометр, описанный в [4].

Из результатов испытаний, представленных в табл. 1, хорошо видно, что относительное уменьшение намагниченности в результате необратимых седиментационных процессов хорошо коррелирует с величиной диэлектрической проницаемости дисперсионной среды. Максимальная седиментационная устойчивость достигается для несущих сред с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_d=4,4-5,1$ . Снижение намагниченности в результате седиментации частиц зависит от вязкости дисперсионной среды. В нашем случае оценочные расчеты показывают, что сила Стокса, препятствующая перераспределению частиц, много меньше центробежной силы, поэтому различную вязкость жидкостей в первом приближении можно не принимать во внимание.

Таблица 1

Влияние физико-химических свойств дисперсионных сред  
на устойчивость магнитных коллоидов

| Жидкость-носитель | Структурная формула | Вязкость, $10^{-3}$ Па | Диэлектрическая проницаемость, | Дипольный момент $\mu$ , Д | Отн. уменьшение намагни- | $\Delta\epsilon$ |
|-------------------|---------------------|------------------------|--------------------------------|----------------------------|--------------------------|------------------|
|-------------------|---------------------|------------------------|--------------------------------|----------------------------|--------------------------|------------------|

|                          |   |       |              |      |                |      |
|--------------------------|---|-------|--------------|------|----------------|------|
|                          |   |       | $\epsilon_d$ |      | ченности,<br>% |      |
| <b>Толуол</b>            |  | 0,55  | 2,37         | 0,31 | 100            | 2,52 |
| <b>Пико-лин</b>          | $C_3H_4NCH_3$   | 8,1   | 4,28         | 1,17 | 30             | 0,67 |
| <b>Диоктилсеба-цинат</b> | $H_{17}C_8OC(=O)-(CH_2)_2-C(=O)OC_2H_{17}$  | 19–23 | 4,4          | 4,28 | 10             | 0,55 |
| <b>Дибуттилсебацинат</b> | $H_9C_4OC(=O)-(CH_2)_2-C(=O)OC_4H_9$  | 7–11  | 4,46         | 3,96 | 21             | 0,49 |
| <b>Диоктилфталат</b>     | $H_{17}C_8OC(=O)-\text{C}_6\text{H}_4-C(=O)OC_8H_{17}$                            | 80–85 | 5,1          | 3,06 | 19             | 0,15 |
| <b>Бутил-ацетат</b>      | $CH_3-CH_2-C(=O)OC_4H_9$  | 0,67  | 5,1          | 1,84 | 35             | 0,15 |
| <b>Дибуттилфталат</b>    | $H_9C_4-C(=O)-\text{C}_6\text{H}_4-C(=O)-C_4H_9$                                  | 19–20 | 6,1          | 2,87 | 55             | 1,15 |
| <b>Трикрезилфосфат</b>   | $(CH_3-\text{C}_6\text{H}_5-O)_3PO$   | 70–90 | 6,7          | 2,84 | 100            | 1,75 |

Анализируя причины коллоидной устойчивости отдельных магнитных жидкостей, можно заметить, что более устойчивы те коллоиды, у которых диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды близка к диэлектрической проницаемости стабилизатора ОЭ–3. Коэффициент корреляции Пирсона, между величиной, характеризующей устойчивость коллоидов, и величиной составляет 0,93, что можно считать неплохим результатом, учитывая невысокую точность определения коллоидной устойчивости. Таким образом, можно утверждать о существовании тенденции к повышению коллоидной стабильности магнитных масел по мере уменьшения параметра  $\Delta\epsilon = |\epsilon_d - \epsilon_c|$ .

Во второй серии экспериментов была проанализирована зависимость коллоидной устойчивости магнитной жидкости на основе диоктилсебацината стабилизированной ПАВ с различной диэлектрической проницаемостью. Результаты опытов приведены в табл. 2, которые также подтверждают закономерность повышения коллоидной устойчивости по мере снижения величины параметра  $\Delta\epsilon$  (коэффициент корреляции Пирсона для этого случая 0,95).

Таблица 2

Устойчивость магнитных коллоидов на основе диоктилсебацината с различными ПАВ

| ПАВ-стабилизатор  | $\epsilon$ | Относительное<br>уменьшение<br>намагниченности, % | $\Delta\epsilon$ |
|-------------------|------------|---|------------------|
| Олеиновая кислота | 2,43       | 100   | 1,97             |

|                          |      |     |      |
|--------------------------|------|-----|------|
| МСДА-амид <sup>1</sup>   | 3,4  | 57  | 1,0  |
| ОЭ–3                     | 4,95 | 4,8 | 0,55 |
| Жирная кислота           | 4,91 | 5,6 | 0,51 |
| «Альфонокс» <sup>2</sup> | 6,3  | 69  | 1,9  |

<sup>1</sup>МСДА – алкидная производная олеиновой кислоты.

<sup>2</sup>Альфонокс – олигоэфир на основе этилена с фосфорсодержащей полярной группой.

Подобный же вывод можно сделать, например, из результатов работ по синтезу магнитных жидкостей, выполненных профессором Грабовским Ю.П. Для синтеза магнитной жидкости на додекане ( $\epsilon_d=2,0$ ) и на спиртах ( $\epsilon_d \approx 5$ ) использовались для стабилизации олеиновая ( $\epsilon_c=2,4$ ) и рицинолевая ( $\epsilon_c=1,7$ ) кислоты. Устойчивая жидкость на додекане получена с использованием только олеиновой кислоты, а на спиртах – только рицинолевой кислоты. Такой результат вполне согласуется с нашим заключением о связи устойчивости коллоида с параметром  $\Delta\epsilon$ .

Можно предположить, что приведенная закономерность объясняется следующими процессами, происходящими в магнитной жидкости: когда диэлектрические проницаемости жидкости-носителя и ПАВ-стабилизатора различаются значительно, то, согласно правилу полярностей Ребиндера, создаются условия для перехода от образования на дисперсных частицах мономолекулярного слоя адсорбированных молекул ПАВ к образованию полимолекулярного слоя из молекул ПАВ, которые всегда присутствуют в окружающем растворе. В седиментационных процессах, как известно, большую роль играют броуновская диффузия и осмотические явления. Коэффициент диффузии, определяющий интенсивность диффузионных процессов, и осмотическое давление зависят обратно пропорционально от размеров частиц. Значит, если размеры частиц увеличиваются при полимолекулярной адсорбции, то положительное влияние диффузии и осмоса на седиментационную устойчивость снижается, что, возможно, наблюдалось в наших опытах. Однако для подтверждения или опровержения такого механизма седиментации необходимо знать, по крайней мере, изотермы адсорбции.

Полученные результаты исследований коллоидной устойчивости магнитных жидкостей позволяют утверждать, что существует закономерность, согласно которой более устойчивы те магнитные жидкости, у которых диэлектрические проницаемости различаются меньше. С практической точки зрения указанная закономерность позволяет априорно ограничить количество допустимых ПАВ-стабилизаторов с учетом диэлектрических свойств дисперсионной среды, особенно если она содержит различные функциональные присадки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 14–08–97500).

### Библиографический список

1. Болотов, А.Н. Магнитное масло для узлов трения, работающих при граничной смазке / А.Н. Болотов, В.В. Новиков, О.О. Новикова // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2011. № 9. С. 38 – 41.
2. Болотов, А.Н. Триботехника магнитопассивных опор скольжения: монография / А. Н. Болотов, В. Л. Хренов. Федеральное агентство по образованию. Тверь: ТвГТУ, 2008. 124 с.
3. Bolotov, A. N. Magneto-liquid slidind bearings / A.N. Bolotov, V.V. Novikov, V. G. Pavlov// Friction and wear. 2004. V. 25. N 3. С. 286–291.

4. Болотов, А.Н. Комплект оборудования для исследования физико-химических свойств нанодисперсных магнитных сред. Часть 1 / А.Н. Болотов, В.В. Новиков, О.О. Новикова, М.В. Мардян // Механика и физика процессов на поверхности и в контакте твердых тел, деталей технологического и энергетического оборудования: межвуз. сб. науч. тр. Тверь: ТвГТУ, 2013. Вып. 6. С. 68–74.